

# 高分解能電子顕微鏡によるSiCおよびSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の構造欠陥と変形・破壊に関する研究

著者	佐々木 元
号	1125
発行年	1987
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/9861">http://hdl.handle.net/10097/9861</a>

氏 名	佐々木 元
授 与 学 位	工 学 博 士
学 位 授 与 年 月 日	昭和 63 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料物性学専攻
学 位 論 文 題 目	高分解能電子顕微鏡による SiC および Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> の構造 欠陥と変形・破壊に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 平林 真
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 平林 真    東北大学教授 須藤 一 東北大学教授 平井 敏雄    東北大学助教授 平賀 賢二

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 序 論

SiC と Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> は，高温構造材料として，優れたセラミックスであり，一部ではすでに実用化されている。しかし，ともに共有結合性が強く，難焼結性であるため，成型しにくいという欠点を持つ。成形体の製造法としては，化学気相析出法 (Chemical Vapor Deposition; CVD)，ホットプレス法 (Hot Press; HP)，常圧焼結法 (Pressureless Sintering; PS)，反応焼結法 (Reaction Sintering; RS) などさまざまな方法が試みられているが，これらの製造法によって高温における機械的性質が大きく異なることが知られている。この原因は，製造法によって，結晶構造や構造欠陥，結晶粒の大きさと形状，結晶粒界の構造，不純物相の存在等の微細組織が異なるためと考えられるが，微細構造と機械的性質との関係については未だ不明の点が多い。

本研究では，製造法の異なる SiC と Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> について，高分解能電子顕微鏡法を用いて，室温および 1000℃ 以上の高温で，変形あるいは破壊された微細構造を原子スケールで観察し，それらの変形・破壊の過程を詳細に追究した。得られた結果にもとづいて，各種の製造法による SiC と Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の微視的構造と機械的性質の関連を明らかにし，SiC と Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> との類似点と相違点，およびその原因について考察を加えた。

## 第 2 章 電子顯微鏡觀察

透過電子顕微鏡法の特色は、結晶内部の局所的な構造に関する原子スケールの情報を得ることができるということであり、各種材料中の構造欠陥を研究する有力な手段である。この章では研究に用いた原子スケールの高分解能電子顕微鏡法および超高圧電子顕微鏡法に関する説明を行った。

### 第3章 SiCの組織と構造欠陥

この章では、CVD法、焼結助剤として $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いたHP法、および焼結助剤としてBあるいはCを用いたPS法によって作られた3種類のSiCについて、その微細組織と結晶構造を原子スケールの高分解能電子顕微鏡によって観察した結果を述べた。特に、製造法による構造欠陥と結晶粒界の違いを詳しく調べ、以下の知見を得た。

i) CVD-SiCは $\beta$ 型立方構造をとる。図1に $[110]$ 入射の高分解能像の一例を示す。この写真より明らかなように結晶粒界は整合性のよい $[110]$ 軸を共軸とする傾角粒界から成り、また結晶粒内には双晶、積層欠陥が多く存在する。しかし、完全転位は少ない。

ii) HP-SiCは $\alpha$ 型六方構造(4H, 6H)と $\beta$ 型構造の混合であり、完全転位が多く見られる。また、粒界三重点には不純物は存在するが、粒界相はあまり見られない。

iii) PS-SiCは主に $\beta$ 型構造をとり、乱れた積層周期を持つ結晶粒が[112]方向に異常に長く成長している。また、結晶粒界には空隙が多い。

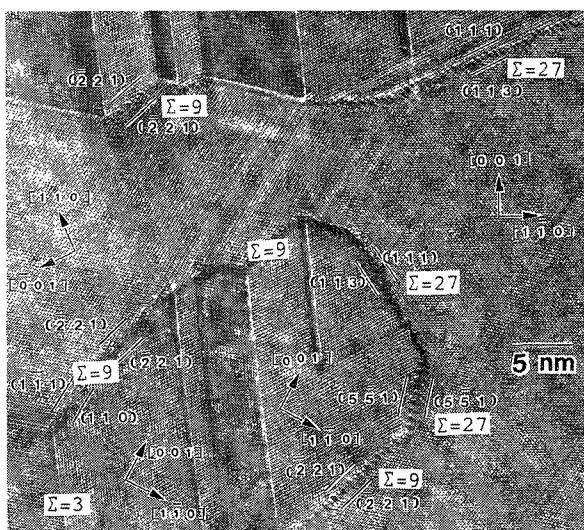


図1 CVD-SiCの高分解能像

## 第4章 SiCの変形・破壊の微視的観察

この章では、第3章で用いた3種類のSiCについて、室温、1000℃および1300℃で、圧痕法を用いて変形・破壊を起こさせ、それらの微細組織を高分解能電子顕微鏡観察により研究した結果を述べた。本章で明らかになったことは、以下の通りである。

1) CVD-SiCでは、圧痕周辺に部分転位が発生、移動したことによってできた積層欠陥が存在する。クラックは結晶粒内の稠密面に沿って伝播するが、多くの積層欠陥、双晶、粒界と交叉し、ジグザグ状に進む。このような伝播がクラックの実効長を小さくし、破壊靱性を上昇させる。また、室温、1000℃、1300℃ともに同じ変形・破壊挙動を示すが、温度上昇とともに部分転位による塑性変形領域が広くなり、クラックは発生しずらくなる。このことが、高温での機械的強度の上昇の原

因となると推論した。

- ii) HP-SiCにも、圧痕周辺に、塑性変形による多くの積層欠陥が存在する。また、室温ではクラックは粒内を伝播するが、1000℃、1300℃では圧痕近傍で粒界すべりを起こし、強度は低下する。
- iii) PS-SiCでは、室温で圧痕周辺に塑性変形が起こる。クラックは所々で空隙を通る。このため破壊強度は全般に低い。

## 第5章 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の組織と構造欠陥

この章では、CVD法、および焼結助剤としてMgOを用いたHP法によって作られたα型結晶構造を持つSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>について、組織と構造欠陥を原子スケールで観察し、作製法との関係を追究した。これより以下の点を明らかにした。

- i) CVD-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の結晶粒の形状は等軸的で、その直径は1μm以上であり、粒界および粒界三重点には不純物相はなく、接合性は良い。また粒内には構造欠陥はほとんど見出されない。
- ii) HP-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の結晶粒の大きさは0.1μm以下と0.5~1μmの2種類に大別されるが、粒界および粒界三重点の所々に不純物相や空隙が見出される。製造法の違いは、粒界構造に特に顕著に現れる。

## 第6章 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の変形・破壊の微視的観察

この章では、第5章で用いたCVD-、HP-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を室温、1000℃および1300℃において、圧痕法を用いて変形・破壊を起こさせ、微細構造の変化を原子スケールで観察し、機械的性質との関係を研究し、以下の点を明らかにした。

- i) CVD-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>では、室温から1300℃まで、クラックは粒内の{1120}面と{1100}面を、分岐をともなって伝播する。図2は試料の(1101)面のクラック伝播の高分解能像である。クラックは分岐をし、低指数[2111], [ $\bar{1}\bar{1}21$ ], [1 $\bar{2}$ 10]方向を伝播している。室温ではクラック先端は粒内で止まっており、先端に組織変化は見られない。一方、1300℃のクラック先端前方には転位が見出され、塑性変形が起こったことを示唆している。このような転位の発生と運動が高温における破壊靱性と破壊強度の上昇につながっていると思われる。

- ii) HP-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>では、粒界強度が低いため室温から粒界破壊を示す。1000℃以上では粒界相の軟化により、粒界すべりを起こし、変形・破壊は圧痕近傍に限定される。この粒界の軟化が破壊靱性

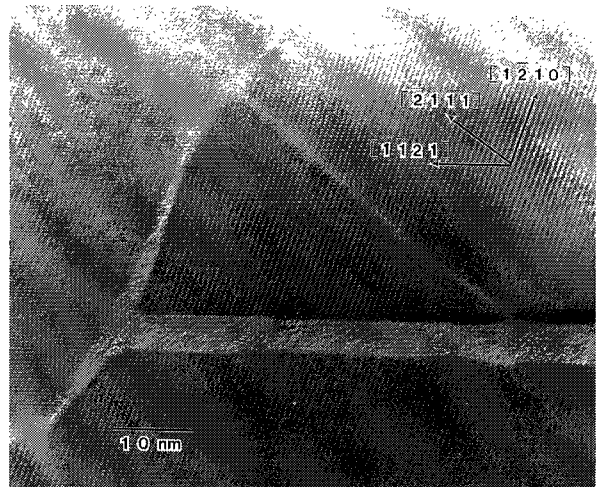


図2 CVD-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の室温におけるクラックの伝播

の上昇および破壊強度の低下の原因となっている。圧痕近傍には、格子面の曲がりによると思われる格子歪が見出される。

## 第 7 章 総 括

以上得られた結果について総括を行い，結論として SiC と  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の変形・破壊機構の相違点を示した。

## 審 査 結 果 の 要 旨

SiCおよび $\text{Si}_3\text{N}_4$ は高温構造材料として注目されているセラミックスであるが、成形体の製造法によって、高温における破壊強度は著しく異なる。その理由は成形体の微細組織、構造欠陥および変形・破壊の様式が異なるためと考えられるが、その詳細は未だ十分に理解されていない。本論文は、高分解能電子顕微鏡を用いて、種々の成型法によるSiCと $\text{Si}_3\text{N}_4$ の微細組織を詳細に観察し、室温、1000℃および1300℃における変形および破壊組織を原子スケールで明らかにした研究結果をとりまとめたもので、全編7章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、電子顕微鏡観察法について述べている。

第3章では、化学気相析出(CVD)法、ホットプレス(HP)法、および常圧焼結(PS)法によって作られたSiCに関する観察結果を述べ、それらの製造法の違いによる微細組織と構造欠陥の違いを明らかにしている。特に、結晶粒界と積層欠陥について原子レベルの新しい知見を得ている。

第4章では、上記三種類のSiCについて、室温、1000℃および1300℃において圧痕法により変形・破壊を起させ、構造欠陥の発生とクラックの伝播面の高分解能観察を行っている。さらに、CVD-SiCについては、高温では積層欠陥の発生する塑性変形領域が広くなり、クラックの発生は減少することを見出し、これが高温における破壊強度上昇の原因となることを明らかにしている。

第5章では、CVD法およびHP法で作られた $\text{Si}_3\text{N}_4$ の微細組織を調べ、特に粒界の構造、接合性や不純物の有無が二つの製造法によって著しく異なることを示している。

第6章では、上記二種類の $\text{Si}_3\text{N}_4$ について、室温、1000℃および1300℃における圧痕法による変形・破壊組織を原子スケールで観察した結果を述べ、破壊強度の温度依存性との関連を明らかにした。CVD- $\text{Si}_3\text{N}_4$ は室温では、粒内で脆性破壊を示すが、1300℃ではクラック先端で塑性変形が起っていることを見出している。

第7章は総括である。

以上要するに本論文は、異なる成型法によるSiCおよび $\text{Si}_3\text{N}_4$ が示す破壊強度の温度依存性の違いを、高分解能電子顕微鏡による微視的構造の観察にもとづいて解明し、セラミックス材料の変形・破壊様式に関する重要な知見を得たもので、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。